

D10

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
15. JUNI 1953

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 879 837
KLASSE 120 GRUPPE 703
R 7537 IV d / 120

Dr. Karl Büchner, Duisburg-Hamborn und
Dipl.-Chem. Paul Kühnel, Oberhausen-Holten
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten

Verfahren zur Gewinnung von metall- und acetalfreien Aldehyden

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 6. November 1951 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 16. Oktober 1952
Patenterteilung bekanntgemacht am 30. April 1953

In Gegenwart von metallischem Kobalt und/oder Eisen, ebenso auch in Gegenwart von geeigneten Kobalt- und/oder Eisenverbindungen können durch Wassergasanlagerung an zur Aldehydsynthese geeignete, olefinische Bindungen enthaltende Kohlenstoffverbindungen bekanntlich Aldehyde und Aldehydgemische hergestellt werden. Die hierbei gewonnenen rohen Aldehyde oder Aldehydgemische sind mehr oder weniger stark gefärbt und enthalten störende Metallverbindungen, die bei nachfolgenden Arbeitsgängen unerwünschte Nebenreaktionen verursachen können. Man erhält aus derartigen Aldehydgemischen zuweilen Destillate, die Metallverbindungen in Lösung halten und bei längerem Stehen zur Abscheidung von Metallhydroxyden, insbesondere von Eisen- und Kobalthydroxyd, neigen.

Bei der Wassergasanlagerung an ungesättigte, olefinische Kohlenstoffverbindungen entstehen neben Aldehyden meist auch wechselnde Mengen von Alko-

holen. Auf diese Weise ist die Möglichkeit zur Acetalbildung vorhanden, und in der Mehrzahl der Fälle tritt auch eine Acetalbildung in oft beträchtlicher Höhe ein.

Zur Entfernung der in den Aldehyden und Aldehydgemischen vorhandenen Metallverbindungen wurde bereits vorgeschlagen, die rohen Aldehyde mit wäßrigen Lösungen von Säuren oder Salzen zu behandeln. Auch eine Behandlung der rohen Aldehyde mit sauren Verbindungen in Abwesenheit von Wasser oder eine Behandlung mit Wasserstoff ist für die Reinigung der durch Wassergasanlagerung gewonnenen Aldehyde bereits bekannt. Mit Hilfe dieser Maßnahmen kann man zwar die störenden Metallverbindungen mehr oder weniger weitgehend entfernen, eine Aufspaltung der ebenfalls unerwünschten Acetale tritt hierbei jedoch nicht ein.

Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß man durch katalytische Wassergasanlagerung an

zur Aldehydsynthese geeignete Kohlenstoffverbindungen mit olefinischer Doppelbindung metall- und acetalfreie Aldehyde gewinnen kann, wenn die rohen Aldehyde oder Aldehydgemische nach Unterbrechung der Wassergasbehandlung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Wasser behandelt werden. Gleichzeitig mit der Aufspaltung der Acetale wirkt das Wasser auf die aldehydlöslichen Metallverbindungen ein und fällt diese als Metallhydroxyde aus. Trotz geringfügiger Aldehydhydrierung steigt die Aldehydausbeute, und der destillativ isolierte Aldehyd ist infolge seiner Metallfreiheit haltbar.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Druckwasserbehandlung ist derart, daß Aldehyde entstehen, die nur noch eine schwach gelbliche Farbe aufweisen, während man ohne Wasserbehandlung rohe Aldehyde erhält, die stark gelb, braun oder tiefbraun gefärbt zu sein pflegen. Außerdem hat man den Vorteil, daß bei der katalytischen Wassergasanlagerung an olefinische Kohlenstoffverbindungen die intermediäre Acetalbildung nicht mehr stören kann, weil sie keinen Einfluß mehr auf die Ausbeute an Reinaldehyd hat.

Die bei der Druckwasserbehandlung entstandenen Niederschläge von Hydroxyden der als Katalysator benutzten Metalle werden zweckmäßig mit den Nachläufen der Aldehydestillation, die neben geringen Aldehydmengen Alkohole enthalten, vereinigt und bei Temperaturen von 150 bis 200° mit Wasserstoff behandelt. Hierbei erhält man reine Alkohole, während der Katalysator regeneriert und für eine weitere Aldehydsynthese brauchbar wird.

Die erfindungsgemäße Wasserbehandlung der rohen Aldehyde oder Aldehydgemische wird bei Temperaturen von 100 bis 250°, vorzugsweise von 160 bis 230°, durchgeführt. Besonders zweckmäßig sind Temperaturen von annähernd 200°. Während der Wasserbehandlung der Aldehyde entsteht dann ein Überdruck von z. B. 15 bis 35 kg/qcm bei 200°. Zur Reinigung der rohen Aldehydgemische muß die erfindungsgemäße Wasserbehandlung mindestens 10 Minuten lang fortgesetzt werden. Zweckmäßig verwendet man jedoch Behandlungszeiten von 60 bis 120 Minuten.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man auch rohe Aldehydgemische behandeln, die bei der Einwirkung von Wasser eine hydrolisierende Spaltung erleiden. Hierbei bilden sich zuweilen in reiner, metallfreier Form wertvolle organische Verbindungen, die auf andere Weise nur schwer zugänglich sind. Auf diesem Wege kann man beispielsweise aus ungesättigten Estern oder ungesättigten Äthern verzweigte Aldehyde gewinnen, die ihrerseits wiederum auf andere sauerstoffhaltige Verbindungen aufgearbeitet werden können.

Beispiel 1

Es wurden 2500 ccm eines monoolefinischen Terpens der Bruttoformel $C_{10}H_{18}$ in einem Autoklav in üblicher Weise mit aufgeschlämmtem Kobalt-Magnesia-Kieselgur-Katalysator der Wassergasanlagerung unterworfen. Der Katalysator enthielt auf 100 Teile Kobalt 12,5 Teile Magnesia und 200 Teile Kieselgur.

Nach Beendigung der Wassergasanlagerung besaß das Reaktionsgemisch folgende Kennzeichen: Carb-

onylzahl COZ = 156, Hydroxylzahl OHZ = 14, Farbe dunkelbraun.

Nach der Entspannung des restlichen Wassergasdruckes wurden in die im Druckgefäß verbliebene flüssige Reaktionsmischung 200 ccm Wasser eingepreßt und die Mischung unter dauerndem Rühren auf 200° erhitzt. Nach 1 Stunde wurde das Druckgefäß abgekühlt und das Reaktionsprodukt vom Katalysator abgetrennt. Es ergaben sich 2300 ccm eines fast farblosen Aldehydes, der folgende Kennzahlen aufwies: Carbonylzahl COZ = 161, Hydroxylzahl OHZ = 30.

Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

	Carbonylzahl COZ	Hydroxylzahl OHZ
Vorlauf	10	0
Aldehydfraktion	312	4
Nachlauf	173	144
Rückstand	37	50

Die Nachlauffraktion, deren Menge sich auf 7 Volumprozent des Reaktionsproduktes belief, wurde gemeinsam mit dem abgetrennten Katalysator in einem Druckgefäß bei 50 kg/qcm mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch behandelt und nach der Abkühlung vom Katalysator getrennt. Danach war die Carbonylzahl nahezu Null, die Hydroxylzahl belief sich auf 320. Der abgetrennte und durch die Wasserstoffeinwirkung regenerierte Katalysator konnte für eine neue Wassergasanlagerung benutzt werden, da er seine volle Aktivität wiedergewonnen hatte.

Beispiel 2

Von einer C_9 -Fraktion, die mit Hilfe der üblichen Eisenkatalysatoren durch Kohlenoxydhydrierung gewonnen war und annähernd 50% olefinische Kohlenwasserstoffe enthielt, wurden 1000 ccm in einem 4000 ccm fassenden Druckgefäß aus Chrom-Nickel-Stahl mit Wassergas behandelt. Vor dem Eintritt in das Druckgefäß durchströmte das Wassergas bei 160° ein Druckrohr, das mit Kobalt-Jodid und Kupferpulver gefüllt war. Das im Chrom-Nickel-Stahl-Druckgefäß befindliche olefinische Kohlenwasserstoffgemisch wurde auf diese Weise bei einem Druck von 250 kg/qcm und einer Temperatur von 160° 4 Stunden lang mit Wassergas behandelt, das flüchtige Kobalt-Carbonyl-Verbindungen enthielt. Nach Abbruch der Wassergasbehandlung besaß das Reaktionsgemisch im Vergleich zum Ausgangsmaterial folgende Kennzeichen:

	Vorher	Nachher
Farbe	farblos	hellgelb
Jodzahl JZ	113	10
Neutralisationszahl NZ ...	0	5
Esterzahl EZ	1	4
Hydroxylzahl OHZ	6	0
Carbonylzahl COZ	6	167
Kobaltgehalt	0	10 mg/l
Eisengehalt	0	Spur

Nach der Entspannung des Wassergasdruckes wurden in das Druckgefäß 200 ccm Wasser eingebracht und mit dem flüssigen Reaktionsprodukt unter lebhaftem Rühren 20 Minuten auf 200° erhitzt. Nach dieser Behandlung wurde das Reaktionsprodukt von der durch ausgefallenes Kobalthydroxyd verursachten Trübung abfiltriert. Es zeigte dann folgende Kennzahlen:

10	Farbe	wasserhell
	Jodzahl JZ	= 10
	Neutralisationszahl NZ	= 3
	Esterzahl EZ	= 3
15	Hydroxylzahl OHZ	= 22
	Carbonylzahl COZ	= 172
	Kobaltgehalt	= 0
	Eisengehalt	= 0

20 Bei der Destillation dieses Produktes wurden beim ersten Übertreiben 88% der theoretisch möglichen Menge metallfreier C₁₀-Aldehyd gewonnen. Als Nachlauf ergaben sich noch etwa 10% einer Mischung von C₁₀-Aldehyd und C₁₀-Alkohol.

Beispiel 3

30 In einem 2000 ccm fassenden Druckgefäß aus Stahl wurden 300 ccm einer aus Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffen bestehenden C₆-Fraktion mit der gleichen Menge einer wäßrigen, schwach sauren Kobaltsulfat-Magnesiumsulfat-Lösung vermischt, die je Liter 15 g Kobalt und 15 g Magnesiumoxyd enthält. Die C₆-Fraktion enthielt 65% Olefine und besaß folgende Kennzahlen:

35	Dichte D ₂₀	= 0,670
	Jodzahl JZ	= 205
	Neutralisationszahl NZ	= 0
40	Esterzahl EZ	= 1
	Hydroxylzahl OHZ	= 0
	Carbonylzahl COZ	= 4

45 Die Mischung aus C₆-Fraktion und aus Metallsalzlösung wurde auf 140 bis 145° erwärmt und bei einem Druck von 150 bis 200 kg/qcm 3 Stunden lang mit Wassergas behandelt. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, von der Katalysatorlösung abgetrennt und unter Erhitzen auf 200° 2 Stunden lang mit Wasser behandelt. Hierbei erhielt man folgende Ergebnisse:

vor der Wasserbehandlung	nach der Wasserbehandlung	
JZ = 1	JZ = 1	55
NZ = 2	NZ = 2	
EZ = 2	EZ = 2	
OHZ = 0	OHZ = 82	60
COZ = 218	COZ = 246	
15 mg/l Kobalt	kobaltfrei	

Vor der Wasserbehandlung entsprach die Carbonylzahl einem Aldehydgehalt von 44,5%. Nach der Wasserbehandlung zeigte die Carbonylzahl einen Aldehydgehalt von 50%. Durch die erfindungsgemäße Wasserbehandlung waren infolge der eingetretenen Acetalspaltung noch etwa 17% Alkohole zusätzlich gewinnbar geworden. Die Metallverbindungen des rohen Aldehyds wurden restlos ausgefällt.

PATENTANSPRUCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung von metall- und acetalfreien Aldehyden durch katalytische Wassergasanlagerung an zur Aldehydsynthese geeignete olefinische Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die rohen Aldehyde oder Aldehydgemische nach Unterbrechung der Wassergasbehandlung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Wasser behandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aldehyde oder Aldehydgemische bei Temperaturen von 100 bis 250°, vorzugsweise bei 160 bis 230°, insbesondere bei annähernd 200°, bis zu dem dabei geltenden Wasserdampfdruck mit Wasser behandelt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die rohen Aldehyde oder Aldehydgemische mindestens 10 Minuten, vorzugsweise 60 bis 120 Minuten, mit Wasser behandelt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der während der Wasserbehandlung der rohen Aldehyde oder Aldehydgemische abgeschiedene metalloxydhaltige Katalysator zusammen mit den bei der destillativen Aufarbeitung der Aldehyde gewinnbaren Nachläufen mit Wasserstoff regeneriert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Verarbeitung von rohen Aldehyden oder Aldehydgemischen, die während der raffinierenden Wasserbehandlung eine hydrolysierende Molekülsplaltung erleiden.

TRANSLATION OF PARTS OF DE 879 837 (D10)

Example 2

1000 cm³ of a C₉ fraction obtained by carbon monoxide hydrogenation with the aid of the usual iron catalysts and containing approx. 50% olefinic hydrocarbons was treated with water gas in a pressure vessel of chrome nickel steel with a capacity of 4000 cm³. Before entering the pressure vessel the water gas flowed at 160° through a pressure tube filled with cobalt iodide and powdered copper. The olefinic hydrocarbon mixture located in the chrome nickel steel pressure vessel was treated in this way at a pressure of 250 kg/cm² and a temperature of 160° for 4 hours with water gas containing volatile cobalt-carbonyl compounds. After termination of water gas treatment, the reaction mixture had the following characteristics in comparison to the starting material:

	Before	After
Color	Colorless	Light yellow
Iodine value IV	113	10
Neutralization value NV	0	5
Ester value EV	1	4
Hydroxyl value OHV	6	0
Carbonyl value COV	6	167
Cobalt content	0	10 mg/l
Iron content	0	Trace

After relaxation of water gas pressure, 200 cm³ water was fed into the pressure vessel and heated to 200° with the liquid reaction product with vigorous stirring for 20 minutes. After this treatment the reaction product was filtered off of the turbidity caused by precipitated cobalt hydroxide. It then showed the following characteristic values:

	Water-white
Color	= 10
Iodine value IV	= 3
Neutralization value NV	= 3
Ester value EV	= 22
Hydroxyl value OHV	= 172
Carbonyl value COV	= 0
Cobalt content	= 0
Iron content	= 0

During distillation of this product 88% of the theoretically possible quantity of metal-free C₁₀ aldehyde was obtained in the first carrying. The resulting tail was about 10% of a mixture of C₁₀ aldehyde and C₁₀ alcohol.

Claim 1: A method for obtaining metal- and acetal-free aldehydes by catalytic water gas addition to carbon compounds containing olefinic double bonds and suitable for aldehyde synthesis, characterized in that the raw aldehydes or aldehyde mixtures are treated with water at elevated temperature and pressure after interruption of water gas treatment.